# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

" HIS PAGE BLANK (USPTO)



#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C08J 9/08, C08L 83/04

**A1** 

DE

DE

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/13804

(43) Internationales

Ver"ffentlichungsdatum:

17. April 1997 (17.04.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/03816

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 1996 (30.08.96)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, HU, MX, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

195 37 771.0 195 38 957.3 11. Oktober 1995 (11.10.95)

19. Oktober 1995 (19.10.95)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEI-DELBERGER BAUSTOFFTECHNIK GMBH [DE/DE];

Berliner Strasse 6, D-69120 Heidelberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOHENEDER, Rudolf [DE/DE]; Öttinger Strasse 8, D-83278 Traunstein (DE).

GRUSSDORF, Jürgen; Zellentin & Partner, (74) Anwalt: Rubensstrasse 30, D-67061 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: PROCESS FOR FOAMING ACYLOXYSILANE-CONTAINING SILICONE MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SCHÄUMUNG ACYLOXYSILANHALTIGER SILIKONMASSEN

(57) Abstract

The present invention pertains to a process for foaming mixtures of bifunctionally-ending di-organopolysiloxanes and acyloxysilane cross-linking agents, involving the addition to the mixture of sufficient quantities of an ammonium, amino, sodium or potassium hydrocarbonate.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schäumung von Mischungen aus bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxanen und Acyloxysilanvernetzungsmitteln, wobei der Mischung eine ausreichende Menge eines Ammonium-, Amino-, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonats zugefügt wird.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	A	0.5			
AT	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	16	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IΤ	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	ΚZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dånemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
Fl	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi	***	y iculain

WO 97/13804 PCT/EP96/03816

### Verfahren zur Schäumung acyloxysilanhaltiger Silikonmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schäumung von Mischungen aus zumindest bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxanen, Acyloxysilan-Vernetzungsmitteln, sowie ggf. Füllstoffen.

Solche auch als kaltvulkanisierende, einkomponentige Silikonkautschuke bekannte Organopolysiloxan-Mischungen, welche ggf. noch geeignete Additive, Pigmente, Farbstoffe, Oxidations-, Hitze- und Lichtschutzpigmente sowie Lösungsmittel und Weichmacher enthalten und im verarbeitungsfertigen Zustand in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, sind als solche z.B. in FR 1 198 749 oder US 3 133 891 beschrieben. Die Mischungen vernetzen üblicherweise bei Raumtemperatur unter Aufnahme von Wasser aus der umgebenden Atmosphäre zu kautschukelastischen Polymeren. Als Vernetzer werden tri- und höherfunktionelle Acyloxysilanverbindungen eingesetzt, welche durch Reaktion mit dem Polysiloxan bzw. durch Hydrolyse Carbonsäuren abspalten und so die Ausbildung eines makromolekularen Netzwerkes einleiten. Nach erfolgter Aushärtung zeichnen sich solche Massen durch eine gute Eigenhaftung auf den unterschiedlichsten Werkstoffoberflächen und durch eine allgemein hohe Beständigkeit gegenüber Temperatur-, Licht-, Feuchtigkeits- sowie Chemikalieneinwirkung aus. Aufgrund dieser Eigenschaften werden einkomponentige, unter Abspaltung von Carbonsäuren härtende Silikonmassen bevorzugt für Abdichtungszwecke verwendet.

Ein Nachteil der beschriebenen Silikonmassen ist deren geringe Komprimierbarkeit, so daß bei Einsatz z. B. als Dichtungsschnur hohe Anpressdrücke auf die abzudichtenden Bauteile erforderlich sind, um die gewünsche Dichtigkeit zu erreichen. Aus diesem Grunde werden in der Technik oftmals schäumbare Elastomere auf Basis von Polyurethanen oder von edelmetallkatalysierten, additionsvernetzenden Silikonmassen aus vinylgruppenhaltigen Siloxanen und Wasserstoffsiloxanen für die Herstellung von Dichtungen verwendet. Das Einsatzgebiet von Polyurethansystemen ist allerdings durch deren eingeschränkte Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von höheren Temperaturen und auch von b stimmten chemischen Stoffen eingeengt. Schäumbare edelmetall-, vorwiegend platinkatalysierte additionsvernetzende Silikonmassen verfügen zwar über eine weitaus höhere Temperaturbeständigkeit,

haben aber den Nachteil, daß diese Produkte keine bzw. nur eine sehr geringe Eigenhaftung auf den abzudichtenden Werkstoffen aufweisen. Darüber hinaus sind diese Systeme im reaktiven Zustand, also vor Aufschäumung und Aushärtung, äußerst anfällig gegenüber bestimmten chemischen Stoffen, insbesondere schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen, welche bereits bei Anwesenheit in Spuren das Katalysatorsystem dieser Produkte inhibieren und so dessen Aufschäumung und Aushärtung unterbinden können. Eine Applikation additionsvernetzender Silikonschaumsysteme auf Werkstoffen, welche solche Katalysatorgifte enthalten, ist somit nicht möglich (vgl. EP 0 416 229-A2 und EP 0 416 516-A2).

Die eingangs erwähnten acyloxysilanvemetzenden Silikonmassen weisen hingegen eine ausreichende Beständigkeit bei höheren Gebrauchstemperaturen und bei chemischen Belastungen auf. Das Vernetzungssystem dieser Produkte ist unempfindlich gegenüber schwefel- oder stickstoffhaltigen Verbindungen. Darüber hinaus weisen acyloxysilanvernetzende Silikone Eigenhaftung auf vielen gebräuchlichen, insbesondere auf silikatischen Werkstoffen auf.

Die Aushärtung dieser einkomponentigen, bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsaufnahme vernetzenden Polysiloxan-Mischungen verläuft allerdings verhältnismäßig langsam, da das für die Reaktion erforderliche Wasser gasförmig aus der umgebenden Atmosphäre in das Innere der Masse diffundieren muß. Die Geschwindigkeil der Durchhärtung nimmt daher mit fortschreitender Reaktion im Inneren der Masse kontinuierlich ab. Bei geringer Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre oder bei einem ungünstigen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Silikonmasse kann die Reaktion sehr langsam werden oder wie in dampfdicht abgeschlossenen Räumen auch vollständig zum Stillstand kommen. Wegen dieser nur langsamen Aushärtung können luftfeuchtigkeitsvernetzende acyloxysilanhaltige Silikonmassen nicht mit bekannten Verfahrensweisen, wie z.B. durch Vermischung mit Treibgasen aufgeschäumt werden. Der entstehende Schaum würde innerhalb kurzer Zeit in sich zusammenfallen. Eine Beschleunigung der Aushärtung durch Zusatz von flüssigem Wasser wird zwar in US 3 133 891 genannt, ist aber wegen der Schwierigkeiten mit einer homog n n Verteilung nicht praktikabel.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, ein Verfahren zur Schäumung von Silikonmassen auf Basis von acyloxysilanvernetzenden Polysiloxanmischungen zur Verfügung zu stellen, wobei diese innerhalb kurzer Zeit, d.h. innerhalb weniger Minuten unter Aufschäumung aushärten sollen, um ein Zusammenfallen des aufgeschäumten Materials zu verhindern. Die typischen vorteilhaften Merkmale der bei Luftfeuchtigkeitsvernetzung entstehenden bisher bekannten Vulkanisate, wie zum Beispiel Eigenhaftung und Beständigkeiten, sollen dabei im wesentlichen erhalten bleiben.

Die Aufgabe wird gelöst, indem den eingangs erwähnten und als solche bekannten einkomponentigen, acyloxysilanvernetzenden Silikonmassen unmittelbar vor deren Gebrauch ein Hydrogencarbonat als Treib- und Vernetzungsmittel zugesetzt wird. Ammoniumhydrogencarbonat ist dabei bevorzugt, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat oder Alkylaminhydrogencarbonate können ebenfalls eingesetzt werden.

Die für die Schäumung einsetzbaren acyloxysilanvernetzenden Silikonmassen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens folgende Bestandteile enthalten.

A) 100 Gew.-Teile eines zumindest bifunktionell mit Silanolgruppen terminierten Diorganopolysiloxans, wobei dieses aus einer linearen oder verzweigten Kette aus sich wiederholenden Einheiten der Formel I

(1)

aufgebaut ist.

Hierbei bedeuten:

- R1: gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1-10 C-Atomen, ggf. substituiert mit Halogen- oder Cyanogruppen, wobei die Reste R1 innerhalb der Polymerkette von unterschiedlichem Aufbau sein können,
- n: eine ganze Zahl von 1.500 bis 10.000,
- B) 2 bis 20 Gew.-Teile eines Acyloxysilanvernetzers der allgemeinen Formel II

$$R^{1}y-Si-(OCOR^{2})4-y \qquad (mit y = 0 und 1)$$
 (II)

R1: wie oben beschrieben

R<sup>2</sup>: einwertiger gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen

C) 0 bis 100 Gew.-Teile hochdisperse oder gefällte Kieselsäuren, deren spezifische Oberfläche nach BET vorzugsweise im Bereich von 40 bis 150 m²/g liegen kann.

Als Beispiel für den Rest R1 des Bestandteiles A sind beliebige gesättigte Alkylreste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Octyl, Dodecyl, Octadecyl, aber auch cyclische wie Cyclopentyl und Cyclohexyl zu nennen. Darüber hinaus können ungesättigte aliphatische und cycloaliphatische Reste wie Vinyl, Allyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl und auch aromatische wie Phenyl oder Naphthyl und aliphatisch substituierte Arylreste wie beispielsweise Benzyl oder Toluyl verwendet werden. Die Reste R1 können innerhalb eines Polysiloxans gleich oder auch verschieden sein. Auch ist es möglich, verzweigte und unverzweigte Polysiloxane mit dem vorstehend beschriebenen Aufbau und in unterschiedlicher Kettenlänge zu mischen. Vorzugsweise werden mit Hydroxylgruppen terminierte Polysiloxane, sogenannte  $\alpha$ ,  $\Omega$ -Dihydroxydiorganopolysiloxane mit Methyl- und Phenylresten eingesetzt.

Die genannten Reste können auch in halogen- und cyansubstituierter Form eingesetzt sein. Beispiele hierfür sind 1,1,1-Trifluortoluyl, ß-Cyanethyl oder o-, m- oder p-Chlorphenylreste.

Die Viskosität der Diorganopolysiloxane liegt vorzugsweise im Bereich von 6000 bis 350000 mPas, kann aber auch außerhalb dieses Bereiches liegen, bspw. wenn zusätzliche Kettenverlängerungsmittel und Vernetzer enthalten sind.

In Bestandteil B können zusätzlich Verbindungen der Formel III

$$R_2^1-Si-(COOR^2)_2$$
 oder  $(R_1^10)_2-Si-(COOR^2)_2$  (III)

eingesetzt werden. Diese dienen - vorzugsweise in Kombination mit kurzkettigen Dihydroxydiorganopolysiloxanen - zur Verlängerung der Ketten der verwendeten Polysiloxane.

Statt den Bestandteilen A und die Komponente der Formel III mit der Vermischung mit Bestandteil B zusammenzubringen, kann auch das Reaktionsprodukt aus beiden vorher hergestellt und direkt verwendet werden.

Den Mischungen der Bestandteile A bis C können weitere Stoffe zur Erzielung spezieller Eigenschaften zugegeben werden. Zu nennen sind hier insbesondere Farbpigmente und lösliche Farbstoffe, Stabilisatoren gegen Oxidation und Hitzeeinwirkung, Dispergatoren, Reaktionskatalysaloren (z.B. Organozinnverbindungen, Titanoder Zirkonester), Fungizide, Haftvermittler, Lösungsmittel, Flammschutzmittel, Weichmacher (vorzugsweise Silikonöle, aber auch auf Basis von Kohlenwasserstoffen), verstärkende Füllstoffe wie beispielsweise Graphit oder Ruß, sowie passive Füllstoffe wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Quarzmehl, Glas- und Carbonfasern, Diatomeenerde, Metallpulver, Metalloxide sowie Kunststoffpulver.

Mischungen aus den Bestandt ilen A bis C sind lagerstabil, solange ein Kontakt mit F uchtigkeit und Alkalien ausgeschlossen ist.

Zur Aufschäumung und Vernetzungsbeschleunigung wird diesen acyloxysilanhaltigen, einkomponentigen Sililconmassen ein Hydrogencarbonat zugesetzt. Die zuzugebende Menge an Hydrogencarbonat beträgt vorzugsweise 1 bis 1,3 Mole pro Mol an in der zu schäumenden Silikonmasse vorhandenen Acyloxygruppen. Grundsätzlich kann diese Menge aber auch unter- bzw überschritten werden, um das Blasenbild, die Dichte und die Aushärtezeit des entstehenden Schaumes zu beeinflussen und um das Gesamtsystem an ggfs. vorgegebene Anforderungen bzw. Verarbeitungsparameter anzupassen. Bei Unterdosierung entstehen Schäume hoherer Diche mit verlangsamter Durchhärtung. Umgekehrt führt eine Überdosierung zu schneller aufschäumenden und aushärtenden Produkten mit niedrigerer Schaumdichte. Als Kation in dem Hydrogencarbonat wird Ammoniak bevorzugt, andere Amine, Natrium oder Kalium sind jedoch ebenfalls geeignet.

Mischungen aus den Komponenten A bis C mit Hydrogencarbonat sind nicht lagerstabil. Das zur Schäumung und zur Reaktionsbeschleunigung notwendige Hydrogencarbonat wird deshalb der Mischung aus den Komponenten A, B und C unmittelbar vor Gebrauch in einer geeigneten Form, vorzugsweise zur besseren Vermischung angepastet in Silikonölen oder -polymeren vom Typ A, zugemischt.

Für die Reaktionsbeschleunigung und Schäumung kann ein Hydrogencarbonat handelsüblicher Qualität verwendet werden, wobei diese Salz in möglichst feiner Verteilung, vorzugsweise mit einer mittleren Korngröße unter 50 µm vorliegen sollle. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, z.B. kristallines Ammoniumhydrogencarbonat in Silikonöl oder Silikonpolymer gemäß Bestandteil A vorzudispergieren und diese Dispersion über einen Walzenstuhl weiter zu homogenisieren, bis die gewünschte Kornfeinheit erreicht ist. Zur Vermeidung von Sedimentationserscheinungen während einer ggfs. erwünschten Lagerung kann dieser Anpastung zusätzlich hochdisperse Kieselsäure zugesetzt werden.

Durch diese Vorgehensweise wird die zunächst aus den Bestandteilen A, B und C bestehende Silikonmasse zur Grundkomponente eines zweikomponentigen Silikonschaumes, dessen zweite Komponente ein Hydrogencarbonat enthält und unmittelbar vor Gebrauch der Grundkomponente zugemischt werden kann. Diese Verarbeitung erfolgt bei technischen Anwendungen vorzugsweise über handelsübliche

Zweikomponentenmisch- und Dosieranlagen mittels statischem oder dynamischem Mischprinzipes.

Die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren entstehenden Mischungen schäumen und verfestigen sich bei Temperaturen von 20 °C innerhalb von 10 bis 20 Minuten zu einem weichelastischen Schaum mit feiner, gleichmäßiger Zellstruktur. Bei Verwendung von 5 % Methyltriacetoxysilan in der zu schäumenden Silikonmischung und einer der Molzahl an Acetoxygruppen entsprechenden Molzahl von Ammoniumhydrogencarbonat liegt die erreichbare Volumenzunahme bei ca. 100-200 %. Durch Erhöhung der Anteile an Acetoxysilan und Ammoniumhydrogencarbonat in der Gesamtmischung kann die Volumenzunahme gesteigert werden.

Erfolgt die Anmischung der Schaumkomponenten bei erhöhten Temperaturen (bis 70 °C), dann führt dies erwartungsgemäß zu einer deutlich schnelleren Aushärtung und größeren Volumenzunahme.

Die erfindungsgemäßen Schäume haften von sich aus auf Untergründen aus Glas, Keramik, Holz, Farben- und Lacken, Beton, Putz, Metallen und Kunststoffen. Sie werden deshalb vorteilhafterweise verwendet als Abdichtungsschäume auf den vorgenannten Werkstoffen, eignen sich aber auch als Schutzüberzüge zur elektrischen oder thermischen Isolierung, zur Schwingungsdämpfung, und auch als Formmassen zur Herstellung von Abdrücken oder anderen Formteilen, welche sinnvoll aus geschäumten Elastomeren gefertigt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Beispieles näher erläutert:

100 Gew.-Teile einer Komponente I bestehend aus

- Gew.-Teilen einer  $\alpha,\Omega$ -Dihydroxydimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 20.000 mPas,
- 5,55 Gew.-Teilen Ethyltriacetoxysilan,
- 2,60 Gew.-Teilen einer hochdispersen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 50 m²/g,
- 15,10 Gew.-Teilen eines Eisenoxid-Pigmentes,
- 15.10 Gew. -Teilen eines Quarzmehles,
- 0,01 Gew.-Teilen Dibutylzinndilaurat,

werden bei Raumtemperatur mit 20 Gew.-Teilen einer Komponente II, bestehend aus

- Gew.-Teilen eines  $\alpha,\Omega$ -Dihydroxydimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 6.000 mPas,
- 3 Gew.-Teilen einer hochdispersen Kieselsäure rnit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 110 m²/g,
- 25 Gew.-Teilen Ammoniumhydrogencarbonat mit einer Kornfeinheit < 50 μm

homogen miteinander vermischt.

Die aus den Komponenten erhaltene Mischung schäumt bei Temperaturen von 20 °C innerhalb von 20 Minuten zu einem mechanisch belastbaren Elastomer-Schaum mit gleichmäßiger Zellstruktur auf. Die Dichte des Schaumes liegt bei 0.6 g/cm³. Bei der verwend ten Silikon-Grund-Komponente zeigt sich während die-

ser Zeit eine nur geringfüge Hautbildung durch Vernetzung aufgrund der Feuchtigkeit aus der umgebenden Atmosphäre.

Bringt man die angemischten Schaumkomponenten auf Oberflächen aus Glas, Glaskeramik, Email oder Porzellan auf, dann verbindet sich der entstehende Schaum mit diesen Werkstoffen, so daß er nur noch durch mechanische Zerstörung von den Oberflächen abgelöst werden kann.

Lagert man Proben des entstandenen Schaumes 50 Tage bei einer Temperatur von 250 °C, dann stellt sich bei dem Vulkanisat ein Gewichtsverlust von 10 % ein. Die Festigkeit und Dehnfähigkeit des Schaumes bleibt hierbei erhalten.

#### **Patentansprüche**

- Verfahren zur Schäumung von Mischungen aus bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxanen und Acyloxysilanvernetzungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung eine ausreichende Menge eines Ammonium-, Amino-, Natriumoder Kaliumhydrogencarbonats zugefügt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogencarbonat als Pulver mit einer Korngröße von unter 50 µm vorliegt und mit dem Diorganopolysiloxan oder einem Silikonöl vorsuspendiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polysiloxanmischung und/oder der Hydrogencarbonatmischung Füllstoffe, insbesondere hochdisperse Kieselsäure, zugefügt werden.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Diorganopolysiloxan eine Verbindung der Formel I

**(I)** 

in der

R1: gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1-10 C-Atomen, ggf. substituiert mit Halogen- oder Cyanogruppen, wobei die Reste R1 innerhalb d r Polymerkette von unterschiedlichem Aufbau sein können, und

n: eine ganze Zahl von 1.500 bis 10.000,

eingesetzt wird und als Vernetzungsmittel eine Verbindung der Formel II

$$R^{1}y-Si-(OCOR^{2})_{4-y}$$
 (mit y = 0 und 1) (II)

R1: wie oben beschrieben

R2: einwertiger gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen

verwendet wird.

WO 97/13804

- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I eine Viskosität von 6.000 bis 350.000 mPas aufweist.
- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung noch Farbpigmente und lösliche Farbstoffe, Stabilisatoren gegen Oxidation und Hitzeeinwirkung, Dispergatoren, Reaktionskatalysaloren, Fungizide, Haftvermittler, Lösungsmittel, Flammschutzmittel, Weichmacher, verstärkende Füllstoffe wie beispielsweise Graphit oder Ruß, sowie passive Füllstoffe wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Quarzmehl, Glas- und Carbonfasern, Diatomeenerde, Metallpulver, Metalloxide sowie Kunststoffpulver zugefügt werden.
- 7. Silikonschäume herstellbar gemäß einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 8. Verwendung von Silikonschäumen gemäß Anspruch 7 zum Beschichten von Glas, Keramik, Holz, Farben- und Lacken, Beton, Putz, Metallen und Kunststoffen, sowie als Dichtungs- und Formmassen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte mai Application No PCI/EP 96/03816

			701727 30703010		
A. CLAS. IPC 6	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J9/08 C08L83/04				
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national	classification and IPC			
	DS SEARCHED				
1PC 6					
	ation searched other than minimum documentation to the extent				
Electronic	data base consulted during the international search (name of da	ta base and, where practical, so	earch terms used)		
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages	Relevant to claim No.		
Α	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., Lon AN 80-21076C	don, GB;	1		
	XP002019670 & JP,A,55 018 418 (SHINETSU CHEM. IND. KK.) , 8 February 1980 see abstract				
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., Lond AN 80-21077C XP002019671 & JP,A,55 018 419 (SHINETSU CHI KK.) , 8 February 1980 see abstract				
		-/			
	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family men	nbers are listed in annex.		
	egories of ated documents :	T later document publish	ned after the international filing date		
consider E' earlier de filing da		invention  'X' document of particular	ot in conflict with the application but e principle or theory underlying the  r relevance; the claimed invention		
L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  Cannot be considered novel or involve an inventive step when the publication date of another citation or other special reason (as specified)  Y' document of particular relevant			novel or cannot be considered to tep when the document is taken alone		
ouner me P' documen	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or eans at published prior to the international filing date but in the priority date claimed	ments, such combinate in the art.	i with one or more other such docu- ion being obvious to a person skilled		
	ctual completion of the international search	& document member of t	the same patent family International search report		
28	November 1996	06.12.96			
iame and ma	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer			
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Depijper,	R		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

PCI/EP 96/03816

citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		I relevant to claim No
		The second secon
FR,A,1 270 725 (DOW CORNING CORPORATION) 8 January 1962 abstract		1
EP,A,O 264 336 (RHONE POULENC CHIMIE) 20 April 1988 see claims 1,11		1
FR,A,1 198 749 (SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC) 9 December 1959 cited in the application abstract	į	1
EP,A,O 118 325 (RHONE POULENC SPEC CHIM) 12 September 1984 see claim 1		1
	;	
	;	
	EP,A,0 264 336 (RHONE POULENC CHIMIE) 20 April 1988 see claims 1,11  FR,A,1 198 749 (SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC) 9 December 1959 cited in the application abstract  EP,A,0 118 325 (RHONE POULENC SPEC CHIM) 12 September 1984 see claim 1	EP,A,0 264 336 (RHONE POULENC CHIMIE) 20 April 1988 see claims 1,11  FR,A,1 198 749 (SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC) 9 December 1959 cited in the application abstract  EP,A,0 118 325 (RHONE POULENC SPEC CHIM) 12 September 1984 see claim 1

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int onal Application No PCI/EP 96/03816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-1270725	08-01-62	GB-A-	887905	
EP-A-0264336	20-04-88	FR-A- AU-B- AU-A- CA-A- DE-A- JP-C- JP-B- JP-A- US-A-	2603894 594817 7831587 1285085 3774068 1721396 4006745 63086751 4797462	18-03-88 15-03-90 17-03-88 18-06-91 28-11-91 24-12-92 06-02-92 18-04-88 10-01-89
FR-A-1198749	09-12-59	NONE		
EP-A-0118325	12-09-84	FR-A- AU-B- AU-A- CA-A- JP-C- JP-A- JP-B- US-A-	2540128 566247 2375984 1228691 1563575 59140259 63040449 4532315	03-08-84 15-10-87 02-08-84 27-10-87 12-06-90 11-08-84 11-08-88 30-07-85

#### INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCI/EP 96/03816

		PCI/EP 96/03816
A. KLAS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES COBJ9/08 CO8L83/04	
Nach der	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der (PK	<u> </u>
	ERCHIERTE GEBIETE	
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) COBJ COBL COBK	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die rech	erchierten Gebiete fallen
Während o	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und	d evtl. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI	1
	Derwent Publications Ltd., London, GB;	
	AN 80-21076C XP002019670	
	& JP,A,55 018 418 (SHINETSU CHEM. IND.	
	KK.), 8. Februar 1980	
	siehe Zusammenfassung	
٨	DATABASE WPI	1
A	Derwent Publications Ltd., London, GB;	1
	AN 80-21077C	
	XP002019671	
	& JP,A,55 018 419 (SHINETSU CHEM. IND.	
	KK.), 8.Februar 1980 siehe Zusammenfassung	
	-/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</li> <li>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist.</li> <li>'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist.</li> <li>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsansprüch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	erfindenscher Tängkeit beruhend betrachtet werden  'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tängkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
28. November 1996	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  0 6. 12. 96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Depijper, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

		PCI/EP 9	0/03010
C.(Fortsetzu	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen	den Tale	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,1 270 725 (DOW CORNING CORPORATION) 8.Januar 1962 * Zusammenfassung*		1
<b>\</b>	EP,A,O 264 336 (RHONE POULENC CHIMIE) 20.April 1988 siehe Ansprüche 1,11		1
	FR,A,1 198 749 (SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC) 9.Dezember 1959 in der Anmeldung erwähnt *Zusammenfassung*		1
	EP,A,0 118 325 (RHONE POULENC SPEC CHIM) 12.September 1984 siehe Anspruch 1		1
			1

Angaben zu Veröffentlic gen, die zur seiben Patentfamilie gehören

tionales Aktenzeichen PLT/EP 96/03816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-1270725	08-01-62	GB-A-	887905	
EP-A-0264336	20-04-88	FR-A- AU-B- AU-A- CA-A- DE-A- JP-C- JP-B- JP-A- US-A-	2603894 594817 7831587 1285085 3774068 1721396 4006745 63086751 4797462	18-03-88 15-03-90 17-03-88 18-06-91 28-11-91 24-12-92 06-02-92 18-04-88 10-01-89
FR-A-1198749	09-12-59	KEINE		
EP-A-0118325	12-09-84	FR-A- AU-B- AU-A- CA-A- JP-C- JP-A- JP-B- US-A-	2540128 566247 2375984 1228691 1563575 59140259 63040449 4532315	03-08-84 15-10-87 02-08-84 27-10-87 12-06-90 11-08-84 11-08-88 30-07-85

THIS PAGE BLANK (USPTO)